

無題

1/7/4

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012920857

WPI Acc No: 2000-092693/200008

Polyacetal resin composition - used as parts of motor cars and electric and electronic parts has improved thermal stability and restrains generation of formaldehyde

Patent Assignee: POLYPLASTICS KK (POPL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 11335519 | A    | 19991207 | JP 9957627  | A    | 19990304 | 200008 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 9877102 A 19980325

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan Pg | Main IPC      | Filing Notes |
|-------------|------|--------|---------------|--------------|
| JP 11335519 | A    |        | 9 C08L-059/00 |              |

Abstract (Basic): JP 11335519 A

NOVELTY - Polyacetal resin composition contains (A) polyacetal resin and (B) at least one urea derivative selected from N-monosubstituted urea and urea condensates having at least one -NH<sub>2</sub> group.

DETAILED DESCRIPTION - Prodn. of the acetal resin composition comprises mixing (A) and (B).

USE - The mouldings are used as parts of motor cars and electric and electronic parts.

ADVANTAGE - The resin composition has improved thermal stability and restrains generation of formaldehyde.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A21; A26; A84; A85

International Patent Class (Main): C08L-059/00

International Patent Class (Additional): C08K-005/21; C08L-061/24

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335519

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 59/00

C 0 8 K 5/21

C 0 8 K 5/21

C 0 8 L 61/24

C 0 8 L 61/24

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-57627

(22) 出願日 平成11年(1999)3月4日

(31) 優先権主張番号 特願平10-77102

(32) 優先日 平10(1998)3月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチック株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 原科 初彦

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内

(72) 発明者 栗田 早人

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して特定尿素誘導体0.01~10重量部程度を添加する。特定尿素誘導体には、モノN-置換尿素(N-メチル体、N-エチル体など)又は尿素縮合体(尿素とアルデヒド類との縮合体など)が含まれる。ポリアセタール樹脂には酸化防止剤を添加してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂と、モノN-置換尿素及び少なくとも1つのアミノ基を有する尿素縮合体から選択される少なくとも1種の尿素誘導体を含むポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 尿素誘導体が、ビウレット、ビウレア、イソブチリデンジウレア、クロチリデンジウレア、又は尿素とホルムアルデヒドとの縮合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 尿素誘導体の使用量が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01～10重量部である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 さらに、酸化防止剤を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 尿素誘導体と、酸化防止剤との割合（重量比）が、前者/後者＝0.1/1～10/1である請求項4記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 さらに、窒素含有化合物を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアセタール樹脂と、モノN-置換尿素及び少なくとも1つのアミノ基を有する尿素縮合体から選択される少なくとも1種の尿素誘導体とを混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

【請求項9】 (1) 温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.0μg以下、又は(2) 温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.5μg以下である請求項8記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項10】 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品及び医用部品から選択される少なくとも一種である請求項8記載のポリアセタール樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに前記樹脂組成物で成形したポリアセタール樹脂成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧品用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセター

ル樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物（モールドデポジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0003】 化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマルなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0004】 しかし、これらの安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での溶融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

【0005】 ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン誘導体、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は

他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0006】特開昭52-59646号公報には、ポリアセタールコポリマーに酸化防止剤、アルキレンウレタン類、及び尿素を添加することにより、熱及び酸化雰囲気に対する安定性を改善させ、着色を生じないポリアセタール樹脂組成物が開示されている。しかし、酸化防止剤及び尿素の添加だけでは、未だホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制することが困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、特に成形加工時の溶融安定性を改善できる樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して一連の尿素誘導体の探索検討を行なった結果、特定の化学構造を有する尿素誘導体がポリアセタール樹脂の安定剤、特に加工時の安定剤として顕著な効果を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、モノN-置換尿素及び少なくとも1つのアミノ基を有する尿素縮合体から選択された少なくとも1種の尿素誘導体とで構成されている。尿素誘導体の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部程度である。前記組成物は、さらに、酸化防止剤を含んでいてもよい。

【0012】本発明の方法では、ポリアセタール樹脂と尿素誘導体とを混合することにより、熱安定性及び加工安定性が改善されたポリアセタール樹脂組成物を製造する。さらに、本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された成形品も含まれる。

【0013】なお、本明細書において、モノN-置換尿素に加えて、尿素の縮合体も「尿素誘導体」と総称する場合がある。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセ

タール樹脂と尿素誘導体とで構成されている。

【0015】ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ )を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチック(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ )、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%(例えば、0.05~5モル%)、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0016】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。

【0017】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

【0018】本発明の特色は、特定の尿素誘導体を添加することにより、ポリアセタール樹脂の加工安定性を著しく向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。前記尿素誘導体を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

【0019】尿素誘導体は、少なくとも1つのアミノ基(特に少なくとも2つのアミノ基)を有していればよく、このような尿素誘導体には、モノN-置換尿素、尿素縮合体などが含まれる。モノN-置換尿素としては、例えば、モノN-アルキル置換尿素(例えば、N-メチル体、N-エチル体などのモノN-C<sub>1-6</sub>アルキル置換尿素)、アルキレンビス尿素(例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレンなどのC<sub>2-6</sub>アルキ

レン基のビス尿素など)、モノN-シクロアルキル置換尿素(例えば、N-シクロブチル体、N-シクロヘキシル体などのモノN-C<sub>3-10</sub> シクロアルキル置換尿素)、モノN-アリール置換尿素(例えば、フェニル置換体などのモノN-C<sub>6-15</sub> アリール置換尿素)などのモノN-炭化水素基置換尿素などが挙げられる。また、尿素縮合体としては、例えば、尿素と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、イソブチルアルデヒドなどのアルデヒド類との環状又は非環状縮合体などが挙げられる。

【0020】これらの尿素縮合体としては、複数の尿素単位(又は尿素残基)を有する多量体(例えば、尿素の二量体(例えば、ビウレット、ピウレアなど)、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体(例えば、イソブチリデンジウレアなど)、尿素とアセトアルデヒドとの縮合体[例えば、2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサハイドロピリミジン(クロチリデンジウレア)など]、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体(例えば、ユリアホルム、ホルム窒素など)、及び尿素樹脂(尿素-ホルムアルデヒド樹脂)などが例示できる。尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体において、1又は複数の尿素単位が縮合していてもよく、n個のメチレン鎖を介して(n+1)個の尿素単位(nは1以上の整数)が縮合していてもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。また、尿素樹脂は、40~100℃(特に50~80℃)程度の温水に可溶であってもよく、不溶であってもよい。尿素樹脂は、少なくとも尿素、チオ尿素と、必要に応じて共縮合成分(フェノール化合物、メラミン、グアナミン類など)と、ホルムアルデヒドとの反応により得ることができ、ホルムアルデヒドとの初期縮合物であってもよい。また、メチロール基を有するメチロール尿素樹脂であってもよく、少なくとも一部のメチロール基が、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのC<sub>1-4</sub>アルコール)でエーテル化されたアルコキシメチル尿素樹脂であってもよい。尿素樹脂は水溶性尿素樹脂であってもよいが、水不溶性尿素樹脂であるのが好ましい。

【0021】尿素誘導体の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.02~5重量部程度であり、0.03~2.5重量部であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。尿素誘導体の添加量が0.01重量部未満であるとホルムアルデヒド発生量を有効に低減するのが困難であり、10重量部を越えると成形性や機械的強度が低下する。

【0022】前記尿素誘導体は単独であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性を付与できるが、酸化防止剤、塩基性窒素含有化合物、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物(特に、有機カルボン酸金属塩、金属酸化物、金属炭酸塩、金属無機酸塩)などと組み合わせ

使用してもよい。

【0023】酸化防止剤には、例えば、フェノール系(ヒンダードフェノール類など)、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0024】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジtert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジtert-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 6-ヘキサベンジオールビス[3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4', 5'-ジtert-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジtert-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ブタンなどが含まれる。

【0025】アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オキサレート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジバート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス-(1, 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6,

6-テトラメチル-4-ビペリジル) テレフタレート、1, 2-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジールオキシ) エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

【0026】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-1-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-1-ブチルフェニル) ジトリデシルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-1-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2-1-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-1-アミルフェニル) ホスファイト、トリス (2-1-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2-1-ブチルフェニル) フェニルホスファイト、トリス [2- (1, 1-ジメチルプロピル) -フェニル] ホスファイト、トリス [2, 4- (1, 1-ジメチルプロピル) -フェニル] ホスファイト、トリス (2-シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリス (2-1-ブチル-4-フェニルフェニル) ホスファイトなどのホスファイト化合物；及びトリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-p-アニシルホスフィン、p-アニシルジフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-アニシルフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-o-アニシルホスフィン、トリ-p-アニシルホスフィン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタンなどのホスフィン化合物などが含まれる。

【0027】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-1-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0028】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤 (特に、ヒンダードフェノール類) な

どが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、例えば、1, 6-ヘキサレンジオール-ビス [3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのC<sub>24</sub> アルキレンジオール-ビス [3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; 例えば、トリエチレングリコール-ビス [3- (3-1-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのジ又はトリオキシC<sub>24</sub> アルキレンジオール-ビス [3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; 例えば、グリセリントリス [3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのC<sub>34</sub> アルキレントリオール-ビス [3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; 例えば、ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのC<sub>44</sub> アルキレンテトラオールテトラキス [3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などが好ましい。

【0029】これらの酸化防止剤は単独で又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0030】塩基性窒素含有化合物には、低分子化合物や高分子化合物 (窒素含有樹脂) が含まれる。窒素含有低分子化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの脂肪族アミン、芳香族アミン類 (o-トルイジン, p-トルイジン, p-フェニレンジアミンなどの芳香族第2級アミン又は第3級アミン)、アミド化合物 (マロンアミド, イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド, p-アミノベンズアミドなど)、ヒドラジン又はその誘導体 (ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど)、ポリアミノトリアジン類 (グアニミン, アセトグアニミン, ベンゾグアニミンなどのグアニミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体)、ウラシル又はその誘導体 (ウラシル, ウリジンなど)、シトシン又はその誘導体 (シトシン, シチジンなど) などが例示できる。

【0031】窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂 (グアニミン樹脂, メラミン樹脂, グアニジン樹脂などの縮合樹脂、フェノール-メラミン樹脂, ベンゾグアニミン-メラミン樹脂, 芳香族ポリアミン-メラミン樹脂などの共縮合樹脂など)、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂 (アニリン樹脂など)、ポリアミド樹脂 (例えば、ナイロン3, ナイロン6, ナイロン66, ナイロン11, ナイロン12, ナイロンMXD6, ナイロン4-6, ナイ

ロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610などの単独又は共重合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど)、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノチオエーテルなどが例示できる。

【0032】好ましい窒素含有化合物には、ポリアミノトリアジン類(メラミン又はその誘導体)、窒素含有樹脂(メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂など)が含まれる。特にメラミン、アミノ樹脂(メラミン樹脂など)、ポリアミド樹脂が好ましく、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂)、特に架橋メラミン樹脂が好ましい。

【0033】これらの窒素含有化合物は単独で又は二種以上使用でき、窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部(特に0.1~1重量部)程度の範囲から選択できる。

【0034】アルカリ又はアルカリ土類金属化合物としては、アルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)又はアルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウムなど)と有機カルボン酸との塩;CaO、MgOなどの金属酸化物;CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの金属炭酸塩;アルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)又はアルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウムなど)とホウ酸やリン酸との塩などの金属無機酸塩などが例示できる。

【0035】前記カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸としては、炭素数1~36程度の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などが使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシ基を有していてもよい。

【0036】前記飽和脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸などの飽和C<sub>1-36</sub>モノカルボン酸や、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの飽和C<sub>3-36</sub>ジカルボン酸、トリカルバリル酸、ブタントリカルボン酸などの飽和C<sub>4-36</sub>トリカルボン酸などの多価カルボン酸、又はこれらのオキシ酸(例えば、乳酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシパルミチン酸、ヒドロキシステアリン酸、リンゴ酸、クエン酸など)などが例示できる。

【0037】前記不飽和脂肪族カルボン酸としては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和C<sub>3-36</sub>カルボン酸又はこれらのオキシ酸(例えば、プロピオール酸、ステアロール酸など)などが例示できる。

【0038】前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独又は二種以上を組合せて使用でき、その割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部(特に0.001~2重量部)程度の範囲から選択できる。

【0039】前記酸化防止剤、窒素含有化合物、及びアルカリ又はアルカリ土類金属化合物はそれぞれ組合せて使用してもよい。さらに、尿素誘導体(A)と、酸化防止剤及び/又は窒素含有化合物(B)との割合(重量比)は、例えば、前者(A)/後者(B)=0.1/1~10/1、好ましくは0.2/1~10/1、さらに好ましくは0.3/1~10/1(例えば、0.5/1~5/1)程度の範囲から選択できる。特に尿素誘導体の割合が多くなると、ホルムアルデヒドの生成量を大きく改善できる。

【0040】このような割合の成分(A)および(B)の総量は、通常、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.05~15重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部(例えば、0.1~3重量部)、特に0.3~3重量部程度である。

【0041】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、熱安定剤、染料及び顔料を含む着色剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、各種ポリマー、充填剤などを1種又は2種以上組合せて添加してもよい。

【0042】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、尿素誘導体と、必要により他の添加剤とを慣用的方法で混合することにより調製できる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリアセタール樹脂のペレットに尿素誘導体を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉砕した粉粒体)と他の成分(尿素誘導体など)とを混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0043】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、成形加工(特に熔融成形加工)工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、ヒートエージング性を大幅に改善でき、成形加工時の諸問題

を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールドイングなどの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0044】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール樹脂成形品は、尿素誘導体を含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来の前記ポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において、表面積  $1\text{ cm}^2$  当たり  $2\sim 5\text{ }\mu\text{g}$  程度であり、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積  $1\text{ cm}^2$  当たり  $3\sim 6\text{ }\mu\text{g}$  程度である。また、成形条件を制御しても、乾式において表面積  $1\text{ cm}^2$  当たり  $2.0\text{ }\mu\text{g}$  以下、湿式において、表面積  $1\text{ cm}^2$  当たり  $2.5\text{ }\mu\text{g}$  以下の成形品を得ることが困難である。

【0045】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積  $1\text{ cm}^2$  当たり  $2.0\text{ }\mu\text{g}$  以下（ $0\sim 2.0\text{ }\mu\text{g}$  程度）、好ましくは  $1.7\text{ }\mu\text{g}$  以下（ $0\sim 1.7\text{ }\mu\text{g}$  程度）、さらに好ましくは  $1.5\text{ }\mu\text{g}$  以下（ $0\sim 1.5\text{ }\mu\text{g}$  程度）、特に、 $1.2\text{ }\mu\text{g}$  以下（ $0\sim 1.2\text{ }\mu\text{g}$  程度）である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積  $1\text{ cm}^2$  当たり  $2.5\text{ }\mu\text{g}$  以下（ $0\sim 2.5\text{ }\mu\text{g}$  程度）、好ましくは  $2.2\text{ }\mu\text{g}$  以下（ $0\sim 2.2\text{ }\mu\text{g}$  程度）、さらに好ましくは  $2.0\text{ }\mu\text{g}$  以下（ $0\sim 2.0\text{ }\mu\text{g}$  程度）である。

【0046】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0047】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積  $10\sim 50\text{ cm}^2$  となる程度）を密閉容器（容量  $20\text{ ml}$ ）に入れ、温度  $80^\circ\text{C}$  で  $24$  時間放置する。その後、この密閉容器中に水を  $5\text{ ml}$  注入し、この水溶液のホルマリン量を JIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0048】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積  $10\sim 100\text{ cm}^2$  と

なる程度）を、蒸留水  $50\text{ ml}$  を含む密閉容器（容量  $1\text{ L}$ ）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度  $60^\circ\text{C}$  で  $3$  時間放置する。その後、室温で  $1$  時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量を JIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂、尿素誘導体を含む限り、慣用の添加剤（通常の安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、 $50\sim 100\%$ ）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0049】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医用分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。

【0050】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアプレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0051】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材【例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、 $8\text{ mm}$ ビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど】などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、 $8\text{ mm}$ ビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカ



ートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0052】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

#### 【0053】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特定の尿素誘導体を含んでいるので、ポリアセタール樹脂の熱安定性（特に成形加工時の溶融安定性）を大幅に改善できる。また、少量の添加でホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業環境を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物の付着（モールドデポジット）、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

#### 【0054】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0055】なお、実施例及び比較例において、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。

〔乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40cm<sup>2</sup>）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルマリニ量を、JIS K0102、29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を算出した。

【0056】〔湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕平板状成形品（120mm×120mm×2mm）から4辺を切除して得た試験片（100mm×40mm×2mm；総表面積85.6cm<sup>2</sup>）を蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶（容量1L）の蓋に吊下げ

て密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリニ量をJIS K0102、29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を算出した。

#### 【0057】実施例1～8及び比較例1～3

ポリアセタール樹脂100重量部に、酸化防止剤〔ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.3重量部と、尿素誘導体とを表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により溶融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、試験片を成形し、この試験片を用いて上記の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0058】なお、比較のため、尿素誘導体未添加の例、本発明の尿素誘導体以外の安定剤として1，1-ジメチル尿素及び1，3-ジメチル尿素を用いた例について、上記と同様にして評価した。

【0059】実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂、酸化防止剤、尿素誘導体及びその他の安定剤は以下の通りである。

#### 1. ポリアセタール樹脂

（a）：ポリアセタール樹脂コポリマー（ポリプラスチック（株）製、「ジェラコン」）

#### 2. 酸化防止剤

（b）：ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕

#### 3. 尿素誘導体

（c）：N-メチル尿素

（d）：ピウレット

（e）：尿素加熱縮合体（160℃/5時間加熱反応生成物の温水不溶分）

（f）：ピウレア

（g）：IB窒素（イソブチリデンジウレア：三菱化学（株）製）

（h）：CDU（2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサヒドロピリミジン：チッソ旭肥料（株））

（i）：ホルム窒素 2モル粉（三井化学（株）製）

（j）：ホルム窒素 3モル粉（三井化学（株）製）

#### 4. その他の安定剤

（k）：1，1-ジメチル尿素

（l）：1，3-ジメチル尿素

#### 【0060】

#### 【表1】

表1

|  | 実施例      |          |          |          |          |          |          |          | 比較例      |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 1        | 2        | 3        |
| ポリアセタール樹脂<br>(重量部)                             | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 | a<br>100 |
| 酸化防止剤<br>(重量部)                                 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 | b<br>0.3 |
| 尿素誘導体<br>(重量部)                                 | c<br>0.3 | d<br>0.3 | e<br>0.3 | f<br>0.3 | g<br>0.3 | h<br>0.3 | i<br>0.3 | j<br>0.3 | —        | —        | —        |
| その他の安定剤<br>(重量部)                               | —        | —        | —        | —        | —        | —        | —        | —        | k<br>0.3 | l<br>0.3 | —        |
| ホルムアルデヒド発生量<br>乾式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) | 1.5      | 0.3      | 1.4      | 0.7      | 0.5      | 1.3      | 0.4      | 0.3      | >15      | 9.9      | 15       |
| ホルムアルデヒド発生量<br>湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) | —        | 1.6      | 2.0      | 1.8      | —        | —        | 1.1      | 1.3      | 26       | 8.6      | 12       |

【0061】表より明らかなように、実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極

めて小さいため、作業環境を大きく改善できるとともに、成形品の品質や成形性を向上できる。